

# Kapitel 2

## Stand der Forschung

### 2.1 Einige Vorbemerkungen zur Dissoziation von Wasser

Wassermoleküle zeigen eine relativ starke, in mehrere Banden gegliederte Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 100 nm und 200 nm (12.4 eV bis 6.2 eV). Die bereits 1953 von Watanabe und Zelikoff [WZ53] ermittelten Absorptionskoeffizienten in diesem Wellenlängenbereich sind seit dieser Zeit ständig reproduziert und verbessert worden. Abbildung 2.1 stellt ein in neuerer Zeit gemessenes Absorptionsspektrum dar und vergleicht dieses mit einer in [HH00a] berechneten Potenzialkurve in  $C_{2v}$ -Symmetrie.

Der elektronische Grundzustand  $\tilde{X}^1A_1$  besitzt die Konfiguration  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$  mit einer abgewinkelten Geometrie bei einem Bindungswinkel von  $104.5^\circ$  und einem O–H Bindungsabstand von 1.8 Bohr'schen Radien ( $0.96 \text{ \AA}$ ). Werden Elektronen aus dem nichtbindenden  $(1b_1)^2$  Orbital, welches aus der Molekülebene herausragt (im weiteren: x-Richtung), angeregt, so ist auch der angeregte Zustand abgewinkelt. Erfolgt im Gegensatz dazu die Anregung aus dem in der Molekülebene und auf der Winkelhalbierenden liegenden  $(3a_1)^2$  Orbital (im weiteren: z-Richtung), so weist der angeregte Zustand eine lineare Gleichgewichts-Geometrie auf. Die Kopplung derartiger Zustände untereinander ist für das teilweise sehr komplexe Verhalten von Wasser in der Photochemie verantwortlich.

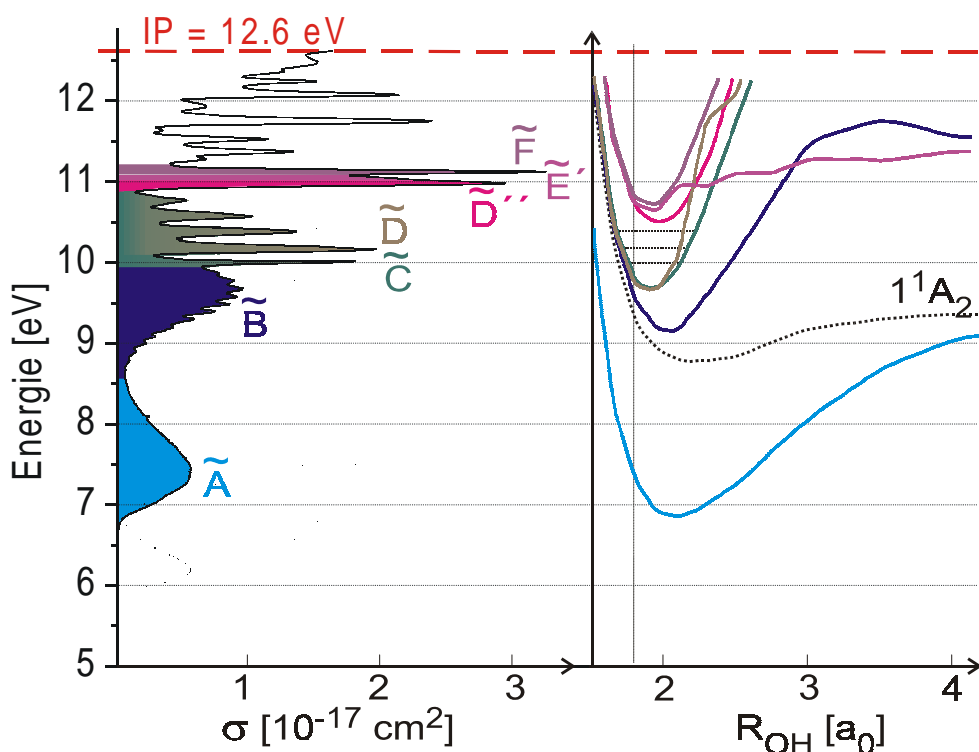


Abb. 2.1: Absorptionsspektrum von Wasser (Daten entnommen aus [FHR01], [YEP96] und [YEP97]) verglichen mit den entsprechenden Potenzialkurven in  $C_{2v}$ -Symmetrie (gezeichnet nach [HH00a]). Bindungswinkel:  $104.5^\circ$ . Die vertikale Linie markiert den O-H-Bindungsabstand von  $1.8 a_0$

### 2.1.1 Dissoziation über den $\tilde{A}$ -Zustand

Die bei 7.5 eV (165 nm) zentrierte Absorptionsbande wird dem Übergang ( $1b_1 \rightarrow 3s$ ) in den energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Singulett Zustand ( $\tilde{A} \ ^1B_1$ -Zustand) zugeordnet. Sie zeigt einige Besonderheiten, welche die Dissoziation des Wassermoleküls über den  $\tilde{A}$ -Zustand zu einem Standardbeispiel [Sch93, ESV92] für eine direkte photoinduzierte Dissoziation werden lassen:

- Sie ist deutlich getrennt von den übrigen Banden, was bedeutet, dass die Dissoziation ohne Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen erfolgt.
- Sie weist nahezu keine weitere Unterstrukturierung auf. Dies deutet auf

eine direkte Dissoziation hin, das heißt [ESV92], die Lebensdauer im angeregten Zustand ist kürzer als eine interne Schwingungsperiode.

Demzufolge sollte die Potenzialhyperfläche (PES) des  $\tilde{A}$ -Zustands von Wasser rein repulsiv und ohne eine Barriere sein. Eine Barriere taucht in den in der Literatur vorgestellten Potenzialhyperflächen zwar immer wieder in unterschiedlichen Ausprägungen auf [HZI88, WZ98], bei den hier vorzustellenden Experimenten sollte die Dynamik aber – aufgrund der sehr kleinen Höhe der Barriere – davon nicht oder nur unwesentlich beeinflusst werden.

Das Aufbrechen einer einzelnen O–H Bindung kann allerdings durch in  $C_{2v}$ -Symmetrie durchgeführte Potenzialberechnungen, wie sie bereits in Abbildung 2.1 gezeigt wurden, nicht dargestellt werden. Eine Reduktion auf  $C_S$ -Symmetrie wird erforderlich. Abbildung 2.2, welche auf Berechnungen der

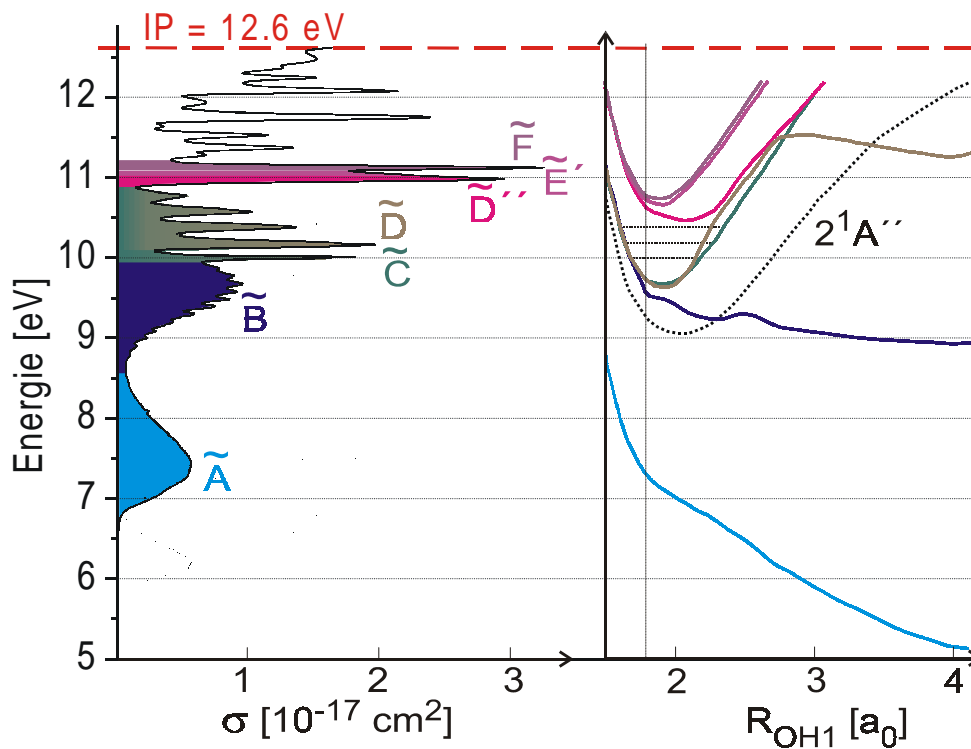


Abb. 2.2: Absorptionsspektrum von Wasser (Daten entnommen aus [FHR01], [YEP96] und [YEP97]) verglichen mit den entsprechenden Potenzialkurven in  $C_S$ -Symmetrie (gezeichnet nach [HH00a]). Bindungswinkel:  $104.5^\circ$ . Die vertikale Linie markiert den O–H-Bindungsabstand von  $1.8 a_0$

selben Autoren in  $C_S$ -Symmetrie beruht, verdeutlicht den repulsiven Charakter des  $\tilde{A}$ -Zustands.

Die Photodissoziation von Wasser über den  $\tilde{A}$ -Zustand gehört zu den sehr seltenen Fällen, bei denen nur eine Potenzialhyperfläche an der Reaktion beteiligt ist. Die Dissoziation erfolgt immer asymmetrisch [ZI89] und liefert  $\text{OH}(X^2\Pi)$  im elektronischen Grundzustand:

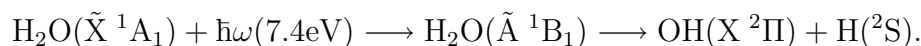


Abbildung 2.3 zeigt eine in jüngster Zeit berechnete Potenzialhyperfläche (PES).

Quantenmechanische Wellenpaket-Kalkulationen wie klassische Trajektorien-Betrachtungen lassen Dissoziationszeiten von unter 10 fs [ME02] erwarten. Vor Beginn dieser Arbeit gab es jedoch keine zeitauf-

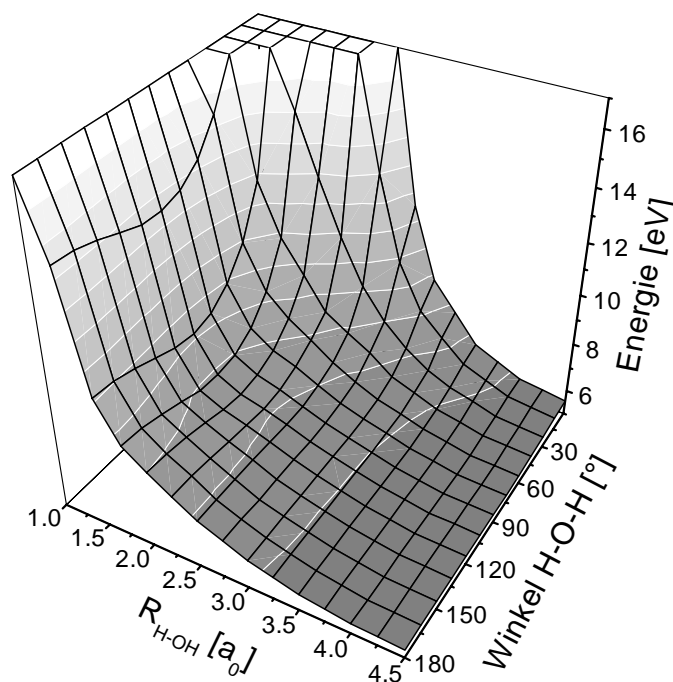
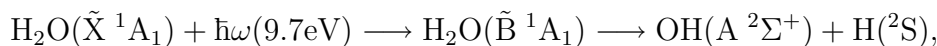


Abb. 2.3: PES von  $\text{H}_2\text{O}$  für  $\tilde{A}$ -Zustand.  $R_{\text{OH}}$ : Bindungsabstand,  $R_{\text{OH}_2}$  fixiert bei 1.8 Bohr'schen Radien ( $a_0$ ). Die zugrundeliegenden Daten sind der nicht mehr verfügbaren Homepage von R. van Harrevelt an der Universität von Leiden entnommen und entsprechen den in [HH00b] beschriebenen.

gelösten experimentellen Untersuchungen zur Dissoziation aus dem  $\tilde{A}$ -Zustand.

### 2.1.2 Dissoziation über den $\tilde{B}$ -Zustand

Die nächste um 9.7 eV (128 nm) zentrierte Absorptionsbande zeigt bereits deutliche Resonanzstrukturen mit einem nahezu konstanten Abstand von 810  $\text{cm}^{-1}$  [WFM77]. Während der breite Untergrund ein Indiz für eine direkte und schnelle Dissoziation darstellt, werden die diffusen Strukturen als eine nicht stabile Kombination von Biegeschwingung und H–OH Streckschwingung [DHS93] mit einer Periodendauer von etwa 40 fs [WS89] interpretiert. Dabei bleibt die Ausbeute im direkten Reaktionskanal, einer asymmetrischen Dissoziation,



bei welcher OH im elektronisch angeregten Zustand  $\text{A}^2\Sigma^+$  (siehe [HH00a, DTN85, SB82]) entsteht, relativ niedrig. Mordaunt et al. [MAD94] ermittelten bei einer Anregungswellenlänge von 121.6 nm eine Ausbeute von 14% für diesen spontan fluoreszierenden Kanal. Der weitaus größte Teil der Moleküle dissoziiert unter Produktion von  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$  im Grundzustand (64%) oder in einem Drei-Körper-Zerfall (22%).

Die Anregung in den zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand ( $\tilde{B}^1\text{A}_1$ -Zustand) erfolgt nach Ashfold et al. [ABD84a] durch Anregung eines  $3a_1^2$  - Valenzelektrons in ein  $3s$  - Rydberg-Orbital. Er besitzt ein Potenzialminimum bei linearer Geometrie. Eine konische Durchschneidung mit dem  $\tilde{D}^1\text{A}_1$ -Zustand bei abgewinkelter Geometrie führt zu einer starken Kopplung an den  $1b_1 \rightarrow 3p_x$  - Übergang (siehe auch die Abschnitte 2.1.3 und 5.3.2)

1989 zeigten Weide und Schinke [WS89] durch Ab-initio-Rechnungen, dass die diffusen Strukturen im Anregungsspektrum mit Hilfe indirekter Trajektorien an konischen Durchschneidungen zum  $\tilde{X}^1\text{A}_1$ -Zustand erklärt werden können. Genaue drei-dimensionale Potenzialhyperflächen sind aber erst in jüngster Zeit verfügbar [HHY00, HHS01]. Abbildung 2.4 zeigt in neuerer Zeit berechnete Potenzialflächen. Der blaue Pfeil symbolisiert dabei die senkrechte Anregung aus dem Grundzustand bei 9.7 eV.

Die Topologie der Hyperfläche zeigt zwei lokale Minima von über 3 eV, welche jeweils konischen Durchschneidungen zum Grundzustand zugeordnet

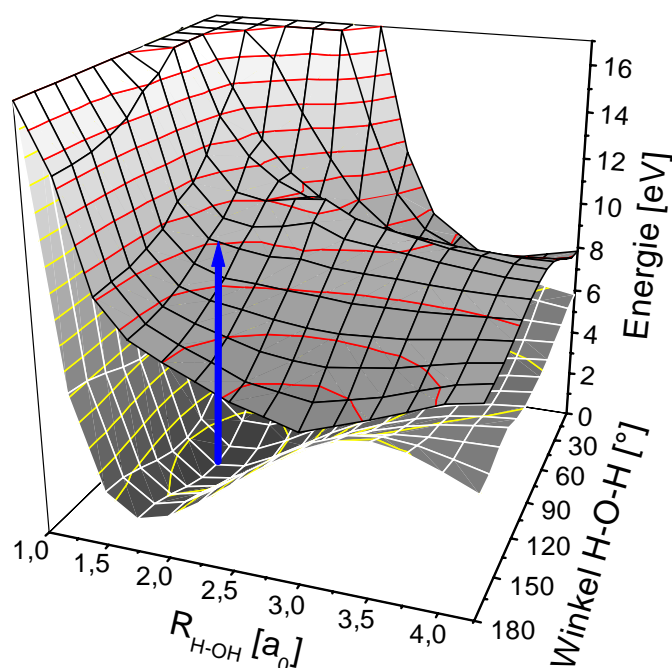


Abb. 2.4: PES von  $H_2O$  für  $\tilde{X}$ -Zustand (weißes Gitternetz) und  $\tilde{B}$ -Zustand (schwarzes Gitternetz). Die konische Durchschneidung bei grossen Winkeln und Bindungsabständen H-OH um  $3 a_0$  wird deutlich.  $R_{OH}$ : Bindungsabstand,  $R_{OH_2}$  fixiert ( $1.8 a_0$ ). Die Daten für den  $\tilde{X}$ -Zustand sind der Internet-Seite „<http://www.aip.org/epaps/epaps.html>“ entnommen und entsprechen den in [PS97] beschriebenen, die Daten für den  $\tilde{B}$ -Zustand der in Abb. 2.3 genannten Quelle.

werden können und – abhängig von der Anregungsenergie – die Ausbeute in den direkten Dissoziationskanal beeinflussen (Daten aus [DHY99]):

- Das lokale Minimum bei einem Bindungswinkel von  $180^\circ$  mit einem Bindungsabstand von  $R_{OH} = 1.7 \text{ \AA}$  ( $3.2 a_0$ ) besitzt eine minimale Überschussenergie von  $0.7 \text{ eV}$  gegenüber dem Grundzustand (Konfiguration H–OH)
- Das lokale Minimum bei einem Bindungswinkel von  $0^\circ$  mit einem Bindungsabstand von  $R_{OH} = 1.8 \text{ \AA}$  ( $3.4 a_0$ ) besitzt eine minimale Überschussenergie von  $1.5 \text{ eV}$  gegenüber dem Grundzustand (Konfiguration H–HO)

Die Anregung aus dem Grundzustand in den  $\tilde{B}$ -Zustand führt demzufolge zu einer starken Biegebewegung mit einem Potenzialminimum bei linearer Konfiguration in Verbindung mit der Streckung des Moleküls. 1985 beschrieb Dixon [Dix85] die vibronische Wechselwirkung zwischen angeregten Zuständen mit einem Potenzialminimum bei linearer Geometrie und niederenergetischeren dissoziativen Zuständen mit abgewinkelter Geometrie bei dreiatomigen Molekülen: Dabei führt Renner-Teller-Kopplung zu einer Entartung dieser Zustände bei großen Bindungswinkeln. Abbildung 2.5 illustriert dies anhand der Potenzialhyperflächen des  $\tilde{A}$ - und  $\tilde{B}$ -Zustandes von  $\text{H}_2\text{O}$ .

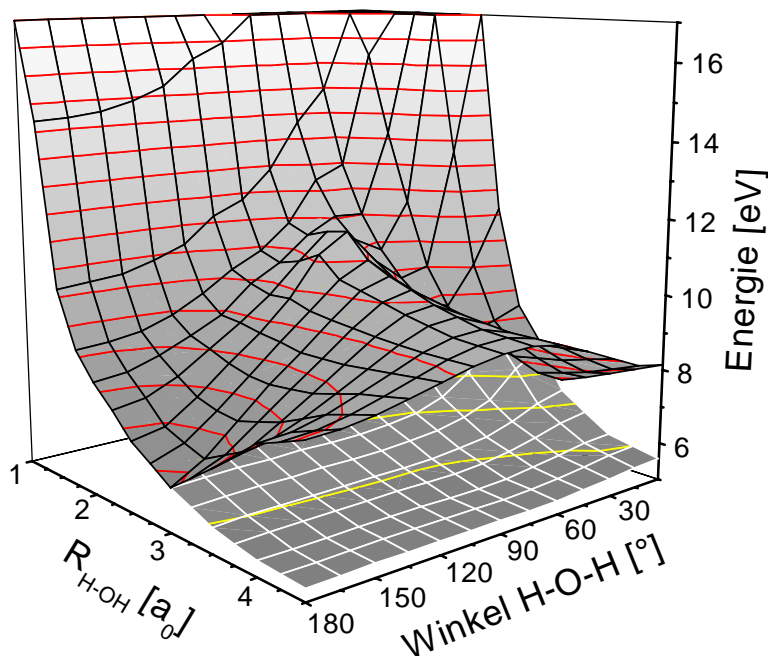
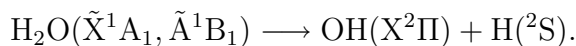
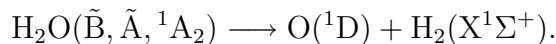


Abb. 2.5: PES von  $\text{H}_2\text{O}$  für  $\tilde{A}$ -Zustand (weißes Gitternetz) und  $\tilde{B}$ -Zustand (schwarzes Gitternetz). Die Entartung dieser Zustände bei grossen Winkeln wird deutlich.  $R_{\text{OH}}$ : Bindungsabstand,  $R_{\text{OH}_2}$  fixiert ( $1.8 a_0$ ). Die zugrundeliegenden Daten sind der in Abb. 2.3 genannten Quelle entnommen.

Beide oben beschriebene Wechselwirkungen mit energetisch tiefer liegenden elektronischen Zuständen führen auf Zerfallskanäle mit OH im Grundzustand:



Ein weiterer Dissoziationskanal ist durch die „symmetrische“ Dissoziation gegeben:



Dieser Kanal kann auf mehreren Wegen erreicht werden [MAD94]: Neben der direkten Möglichkeit auf der  $\tilde{\text{B}}$ -Hyperfläche und einer Trajektorie über den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand nennt die Literatur auch einen noch wenig erforschten weiteren Zustand mit  ${}^1\text{A}_2$  Symmetrie. Dieser für Einphotonen-Anregung verbotene Zustand liegt energetisch unterhalb des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustands und mündet bei „symmetrischer“ Dissoziation adiabatisch in den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand. Er wird nach Mordaunt et al. [MAD94] vom  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand aus durch Rotation des Moleküls um die b-Achse erreicht. Harrevelt et al. [HH00a] sehen allerdings den Dreikörper-Zerfall adiabatisch korreliert zu diesem Zustand:

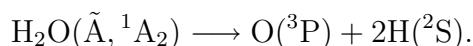


Tabelle 2.1 vergleicht die unterschiedlichen Dissoziationsenergien von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Fragmentationskanal	Dissoziationsenergie	
	theoretisch [eV]	experimentell [eV]
$\text{OH}(\text{X } {}^2\Pi) + \text{H}$	5.23	5.43
$\text{OH}(\text{A } {}^2\Sigma^+) + \text{H}$	9.34	9.52
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2$	7.04	7.28
$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H} + \text{H}$	9.56	10.07
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H} + \text{H}$	11.69	12.03

Tab. 2.1: Dissoziationsenergien von Wasser. Werte aus [HH00a]

Der Einfluss von Intersystem-Übergängen, also der etwaigen (Spin verbotenen) Kopplung zu niederenergetischen Triplet-Zuständen, wird in der Literatur für die Anregung in den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand ausgeklammert oder, bei Anregung in den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand, als vernachlässigbar bewertet [SSE98].

Im Gegensatz zum  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand ist damit die Dynamik der Dissoziation über den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand vor allem durch nichtadiabatische Kopplung zu anderen elektronischen Zuständen bestimmt, was das sogenannte “Frank Condon Mapping”, die Beobachtung von Vibrations- oder Rotationszuständen im Grundzustand mit Hilfe der Dissoziation, erschwert.



### 2.1.3 Dissoziation über höhere Zustände

Die kurzwellige Seite des Absorptionsspektrums in den  $\tilde{B}^1A_1$ -Zustand ist überlagert von diskreten Banden mit erhöhter Absorption. Johns ordnete diesen den Übergang eines Elektrons aus dem  $1b_1$  - Orbital des Grundzustands in ein  $3p$  - Rydberg-Orbital zu [Joh63, Joh71]. Dabei ist der Übergang ( $1b_1 \rightarrow 3p_y$ ) mit der niedrigsten Anregungsenergie (9.6 eV, [HH00a]) bei Einphotonen-Anregung verboten und kann daher im Absorptionsspektrum nicht beobachtet werden. In den Abbildungen 2.1, 2.2 und 2.6 erscheint die entsprechende Potenzialkurve als schwarze gestrichelte Linie.

Die diskrete Struktur bei 10.0 eV (124 nm), welche dem Übergang ( $1b_1 \rightarrow 3p_z$ ) in den  $\tilde{C}^1B_1$ -Zustand entspricht, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen mit Hilfe der Multiphotonen-Ionisation [KK89, ABD85, ABD84b]. Die Feinstruktur dieses Zustands spricht für eine durch Rotation vermittelte langsame Prädissoziation. Hodgson et al. [HSA85b] beschrieben die Dissoziation durch zwei konkurrierende Prädissoziations-Mechanismen: Einerseits die heterogene Prädissoziation durch Rotationskopplung an den  $\tilde{B}^1A_1$ -Zustand. Auf der anderen Seite die homogene Prädissoziation durch rein elektronische Kopplung an den  $\tilde{A}^1B_1$ -Zustand. Direkte zeitaufgelöste Messungen zur Dynamik dieser Mechanismen sind dem Autor nicht bekannt.

Im Gegensatz dazu zeigt die Absorptionsbande bei 10.2 eV (122 nm) keine Rotationsstruktur [Joh71]. Sie wird dem Übergang ( $1b_1 \rightarrow 3p_x$ ) in den  $\tilde{D}^1A_1$ -Zustand zugeordnet [FHR01] und besitzt eine vermiedene Kreuzung zum  $\tilde{B}^1A_1$ -Zustand (siehe Abschnitt 2.1.2). Die sehr starke Wechselwirkung der Zustände bei abgewinkelter Geometrie führt zu einer sehr schnellen homogenen (rein elektronischen) Prädissoziation dieses angeregten Zustands und erklärt damit das Fehlen einer Rotationsstruktur. Abbildung 2.6 soll dies verdeutlichen.

Die Absorptionsbanden um 11 eV (110 nm) können, zumindest bei einem Bindungswinkel von  $104.5^\circ$ , der Anregung eines Elektrons aus dem  $1b_1$  - Orbital des Grundzustands in ein  $3d$  - Rydberg-Orbital zugeordnet werden (siehe [HH00b]). Die so erreichten Zustände  $\tilde{D}''^1A_2$ ,  $\tilde{E}'^1B_2$  und  $\tilde{F}^1A_1$  sind zwar nicht Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen, spielen aber in den Messungen zum  $\tilde{B}$ -Zustand von einfach deuteriertem Wasser HDO in Abschnitt 5.2.2 eine Rolle. Unter Berücksichtigung des verwendeten „rechtshändigen“ Koordinatensystems (Molekülebene: yz) verringert sich die Symmetrie beim

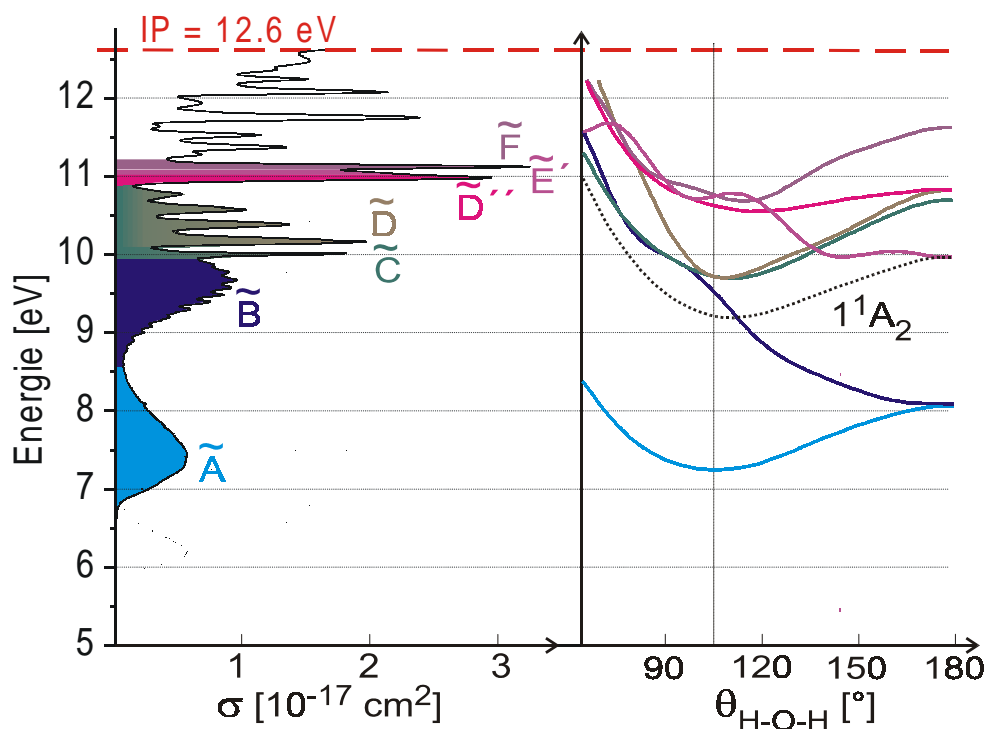


Abb. 2.6: Absorptionsspektrum von Wasser (Daten entnommen aus [FHR01], [YEP96] und [YEP97]) verglichen mit den entsprechenden Potenzialkurven der angeregten Zustände in Abhängigkeit vom Bindungswinkel  $\theta$  (gezeichnet nach [HH00a]). Die Bindungsabstände  $r_{OH}$  sind bei  $1.8 a_0$  fixiert.

Übergang von  $H_2O$  zu HDO nach folgender Korrelationstabelle.

Punktgruppe	Darstellung				Molekül
$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$H_2O, D_2O$
$C_S$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	HDO

Tab. 2.2: Korrelationstabelle für den Übergang von  $H_2O$  zu HDO

## 2.2 Vibrationsanregung und selektive Dissoziation von HDO

In den vergangenen zwei Jahrzehnten gingen aus dem reinen Studium unimolekularer Dissoziation mit Hilfe von Laserstrahlung Untersuchungen zur gezielten Steuerung der Fragmentationsprozesse hin zu einem spezifischen Reaktionsprodukt hervor [LTB99]. Eine Möglichkeit ist die vibrationsgesteuerte Dissoziation, bei der ein infrarotes Pumpphoton zunächst das Molekül in einen speziellen stationären rovibronischen Zustand präpariert. Dadurch wird der Franck-Condon-Überlapp zu einem dissoziativen elektronischen Niveau so verändert, dass durch Absorption eines weiteren ultravioletten Photons dieser Zustand selektiv dissoziiert. Eine weitere Möglichkeit stellt die kohärente Kontrolle (“coherent control”, [BS86]) dar. Dabei regt ein infraroter Laserpuls eine nichtstationäre Kombination von Schwingungsmoden an. Zu einem geeigneten Zeitpunkt erfolgt dann die selektive Dissoziation aus diesen kohärent angeregten Moden heraus mit einem kurzen UV-Impuls. In diesem Fall resultiert die Selektivität nicht (nur) aus dem Franck-Condon-Prinzip, sondern aus einer dynamischen Interferenz der verschiedenen zu dem Zielzustand führenden Anregungspfade und ist somit eine direkte Folge der Kohärenz des Laserlichtes. Sie kann damit als direktes Abbild der Wellenpaketdynamik im Grundzustand dienen. Brumer und Shapiro [BS86] bezeichnen diese beiden Möglichkeiten auch als „passive“ und „aktive“ Kontrolle.

Einfach-deuteriertes Wasser (HDO) stellt einen geeigneten Kandidaten für derartige Untersuchungen dar, da die Streckschwingungen stark an jeweils zwei Bindungspartnern lokalisiert sind, das heißt, hauptsächlich OH- oder OD-Vibrationen vorliegen. Ein oder mehrere der Infrarot-Anregung nachfolgende ultraviolette Laserimpulse sollen das Molekül in einen dissoziativen elektronisch angeregten Zustand versetzen und zu einem selektiven Bruch der vibrationell angeregten Bindung führen. Der nächste Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über die theoretischen Arbeiten zu diesem Molekül. Danach wird über Experimente mit Nanosekunden-Impulsen aus der veröffentlichten Literatur berichtet. Da in dieser Arbeit die Anregung mit Femtosekunden-Impulsen erfolgt, sollen im Anschluss die wenigen Experimente aufgeführt werden, bei denen Vibrationen mit Laserimpulsen auf dieser Zeitskala angeregt werden konnten.

### 2.2.1 Theoretische Arbeiten zur selektiven Dissoziation

Wie ein Übersichtsartikel von Engel et al. [ESV92] von 1992 zeigt, beschäftigten sich theoretische Arbeiten zur selektiven Dissoziation von HDO, motiviert aus der Interaktion mit den Experimentatoren (siehe 2.2.2), zunächst vor allem mit passiven Kontrollschemaen bei der Dissoziation über den  $\tilde{A}$ -Zustand.

Nach Engel und Schinke [ES88] sind dabei vor allem zwei Faktoren für das Verzweigungsverhältnis verantwortlich: Die Ausbreitung der Wellenfunktion über die beiden Dissoziationskanäle und die auftretende Beschleunigung des H- oder D-Atoms nahe des Frank-Condon-Bereichs. Die geringere Masse des H-Atoms führt zu einer signifikant größeren Ausbreitung der entsprechenden Wellenfunktion und erklärt die Tatsache, dass bei allen Dissoziationsenergien OD bevorzugt erzeugt wird. Aus der Beschleunigung der Wasserstoffisotope schätzen sie eine Verzweigungsrate von 2–3 im Frank-Condon-Bereich ab. Dementsprechend führt, vor allen bei kleinen Dissoziationsenergien, die Anregung der OH-Schwingung zu einem deutlich verstärkten Bruch dieser Bindung, während die Anregung der OD-Schwingung das Verzweigungsverhältnis weniger beeinflusst. Abbildung 2.7 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen.

Ein ähnliches Ergebnis erhalten Zhang und Imre [ZI88], welche die Dissoziation mit einem schmalbandigen Laser im UV betrachten: Während sich ohne Voranregung im Absorptionsmaximum ein Verzweigungsverhältnis  $(H + OD)/(D + OH) \approx 2.5$  ergibt und sich große Teilraten H + OD nur an der langwelligen Grenze der Absorptionsbande ( $> 200$  nm) erreichen lassen, führt nur die Anregung der OH-Schwingung zu einem deutlichen Effekt. Bei der in [ZIF89] betrachteten Anregung der OD-Schwingung schließen diese Autoren, dass für eine signifikante Ausbeute im D + OH Kanal mindestens drei OD-Schwingungsquanten notwendig sind, da andernfalls das Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand in beide Dissoziationskanäle zerfällt.

Bei der Betrachtung niedriger Energien in Abbildung 2.7 fällt auf, dass sehr hohe Verzweigungsverhältnisse  $(H + OD)/(D + OH) \approx 100$  vorhergesagt werden. In dieser Höhe konnten sie im Experiment (siehe 2.2.2) allerdings nicht erreicht werden. Schröder et al. [SSE98] verwiesen auf eine mögliche Besetzung des ersten Triplett-Zustands  $^3B_1$  als Erklärung hierfür.

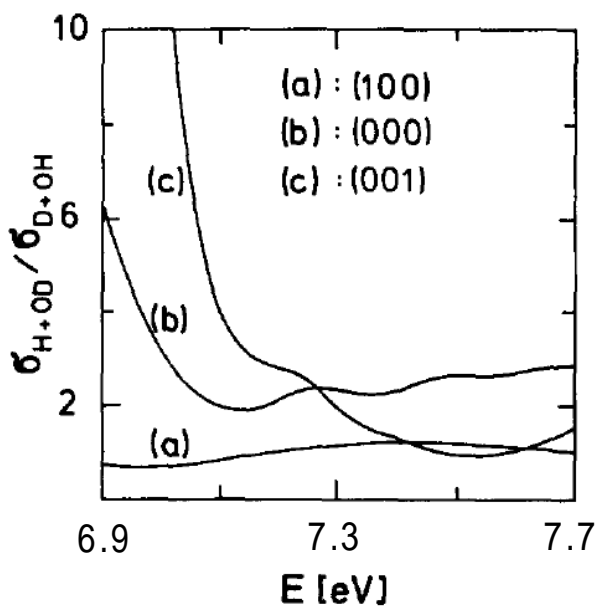


Abb. 2.7: Verzweigungsraten für verschiedene Ausgangszustände von HDO in Abhängigkeit von der Dissoziationsenergie. (a) OD-Grundschwingung; (b) Ohne Vibrationsanregung; (c) OH-Grundschwingung. Abbildung nach: [ES88]

Basierend auf Studien zur Multiphotonenanregung von Jakubetz und Manz [JMM89] und dem von Tannor und Rice vorgeschlagenen “Pump-Dump”-Schema [TR85] entwickelten Amstrup und Henriksen [AH92] ein Szenario zur aktiven Kontrolle der Dissoziation von HDO über den  $\tilde{A}$ -Zustand. Dabei werden mit einem Gauss-förmigen infraroten Laserpuls ( $\omega = 2599 \text{ cm}^{-1}$ ) von 50 fs Pulsdauer und einer Intensität von  $50 \text{ TW/cm}^2$  nicht-stationäre lokalisierte Wellenpakete erzeugt. Bei der Dissoziation mit einem ultravioletten Laserpuls ( $\omega = 54869 \text{ cm}^{-1}$ ) prognostizieren sie eine Ausbeute von 0.98 im (D + OH) Kanal. Leider benötigt das Schema neben den hohen Intensitäten im Infraroten einen Dissoziationspuls von 5 fs Pulsdauer.

Parallel dazu entstand eine Studie von Shapiro und Brumer [SB93], die sich mit der aktiven Kontrolle der Dissoziation über den  $\tilde{B}$ -Zustand beschäftigt. Shapiro hatte bereits früher die passive Kontrolle dieser Reaktion betrachtet [SS82] und dabei festgestellt, dass die Anregung der Biegeschwingung alleine die Zusammensetzung der Produkte nicht ändert. Anregung ei-

ner OD-Streckschwingung dagegen führte zu einer vermehrten Produktion von  $D + OH$  aufgrund eines hemmenden (“inhibitory”) Effektes: Sowohl der Gleichgewichtsabstand als auch die Schwingungsfrequenz der OH-Bindung von HDO im  $\tilde{B}$ -Zustand entsprechen diesen Größen im Grundzustand und in freiem OH. Als Folge daraus kann im elektronischen Grundzustand vibrationell angeregtes HDO ( $\nu_{OD} = 1$ ) bei der Dissoziation aus dem  $\tilde{B}$ -Zustand nur unter Bildung von  $OD(\nu = 1)$  im  $H + OD$  Kanal zerfallen. Wird der Dissoziationsimpuls so gewählt, dass die Energie für die Bildung von  $OD(\nu = 1)$  nicht ausreicht, so wird dieser Kanal effektiv unterdrückt und damit der  $(D + OH)$ -Kanal bevorzugt. Bei größeren Dissoziationsenergien öffnet sich dieser Kanal allerdings und die Selektivität verschwindet.

Diese Einschränkung kann unter Verwendung der aktiven Kontrolle umgangen werden. Dabei muss zunächst ein Superpositionszustand aus dem ersten Oberton der Biegeschwingung und der OD-Streckschwingung erzeugt werden. Die kleine Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen ( $43 \text{ cm}^{-1}$ ) ermöglicht es einerseits, beide Niveaus gleichzeitig mit einem Laserpuls von 200 fs Pulsdauer zu besetzen und damit kohärent zu koppeln, andererseits liegt die aus dem energetischen Abstand resultierende Schwebungsfrequenz bei etwa  $1/800 \text{ fs}^{-1}$  und lässt sich damit mit einem Dissoziationslaser mit realistischer Pulsdauer beobachten. Abbildung 2.8 zeigt ein Ergebnis dieser Simulation unter Verwendung eines Dissoziationsimpulses mit einer Pulsdauer von 50 fs und einer Wellenlänge von 140 nm ( $71600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Autoren bemerken dabei ausdrücklich, dass in ihren Rechnungen die Selektivität dabei weniger von der Energie des Dissoziationspulses abhing ( $E/c \approx 70000 - 80000 \text{ cm}^{-1}$  werden vorgeschlagen), sondern von dessen Bandbreite, der Verstimmung des Anregungslasers zu den Vibrationslinien und der Verzögerungszeit zwischen den Laserimpulsen. Leider gibt diese Arbeit keine Information zu den benötigten Intensitäten, aufgrund der realistischeren Impulslängen ist diesem Schema aber gegenüber dem von Amstrup und Henriksen der Vorzug zu geben.

Die Frage nach der Anregung vibronischer Niveaus beschäftigte mehrere Autoren. Gabriel und Rosmus [GR93] untersuchten die Besetzung des dritten Obertons der OH Streckschwingung. Ein signifikanter Populationstransfer war hierbei nur durch eine Multiphotonenanregung zu erreichen (Parameter:  $I = 50 \text{ TW/cm}^2$ ,  $\Delta t = 50 \text{ fs}$ ). Manz und Paramonov [MP93] betrachteten

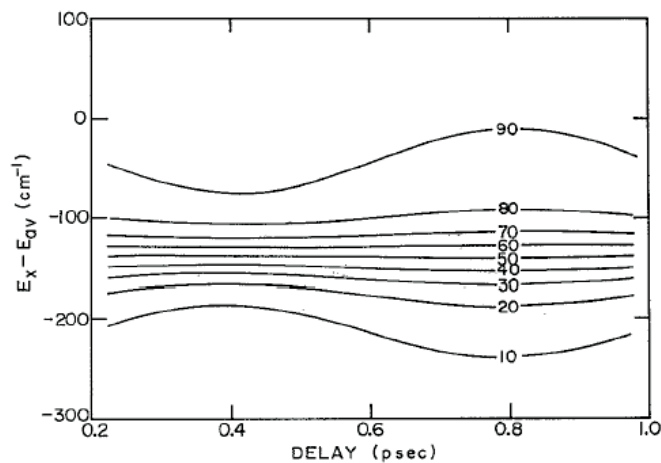


Abb. 2.8: Berechnete Ausbeute (%) des  $H + OD$  Kanals bei der Photodissoziation von vibronisch ( $3.6 \mu\text{m}$ ) angeregtem HDO. Bandbreiten: Anregung  $50 \text{ cm}^{-1}$ , Dissoziation  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ordinate stellt die Verstimmung des Anregungsimpulses vom energetischen Mittelwert zwischen  $(0,2,0)$  und  $(1,0,0)$  Linie dar, die Abszisse die Verzögerung des UV - Impulses zum MIR - Anregungsimpuls. Entnommen aus: [SB93]

die Anregung verschiedener Streckschwingungen in HDO durch Multiphotonenprozesse, wobei sie sowohl die Amplitude des elektrischen Feldes als auch die Trägerfrequenz variierten. Bei Verwendung eines einzelnen infraroten Laserimpulses im Subpikosekunden-Bereich waren dabei Intensitäten zwischen  $200$  und  $300 \text{ TW/cm}^2$  (Keldysh Parameter:  $0.2 \geq \gamma \geq 0.1$ ) notwendig. Bei der Verwendung von Pulssequenzen unterschiedlicher Trägerfrequenz sank die benötigte Intensität auf Werte unter  $50 \text{ TW/cm}^2$ . Korolkov et al. [KMP96] untersuchten die zustandsselektive Vibrationsanregung von HDO mit geformten infraroten Impulsen in einer Umgebung, welche quasi-resonant an das Molekül koppelt. Hier war bei Verwendung von Subpikosekunden-Laserimpulsen bereits bei Intensitäten um  $5 \text{ TW/cm}^2$  effektive Vibrationsanregung zu verzeichnen.

Da das Formen von infraroten Laserimpulsen noch in den Kinderschuhen steckt und sich derart hohe Intensitäten nicht erreichen ließen, muss sich die vorliegende Arbeit mit einer Abschätzung der erreichten Anregung bei den verfügbaren Intensitäten begnügen (siehe Abschnitt 5.2.3).

## 2.2.2 Experimentelle Arbeiten zur selektiven Dissoziation

In den Experimenten zur selektiven Dissoziation erfolgt die Anregung üblicherweise mit von Farbstofflasern erzeugter infraroter Strahlung mit Impulsdauern im Nanosekunden-Bereich. Bar et al. [BCD90] benutzten stimulierte Ramanstreuung zur Anregung, wobei ein Pumpphoton mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG - Laser bei 532 nm, das zweite mit einem Farbstofflaser erzeugt wurde. Die Dissoziation erfolgte entweder mit Excimer- ( $F_2$ : 157.5 nm; ArF: 193 nm) oder Farbstofflasern über den  $\tilde{A}$ -Zustand des Moleküls. Danach erfolgt der Nachweis durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) bei 308 nm.

Dabei beschäftigen sich die Arbeiten von Shafer et al. [SSB89] und Plusquellic et al. [PVN98] mit den Dissoziationsraten bei Nullpunktsanregung, das heißt, ohne zusätzliche Anregung im Infraroten. Bereits hier sind bei Variation der Dissoziationswellenlänge deutliche Unterschiede zu verzeichnen. Bar et al. untersuchten die Anregung der OH-Grundschiwingung, sowie der Grund- und des zweiten Oberschiwingung bei OD [BCD90, BCD91, CBR95]. Der Vergleich zeigt, dass bei gleicher Photolysewellenlänge (193 nm) bei Anregung der OH-Grundschiwingung der Anteil des erzeugten OD sogar fällt. Plusquellic et al. erklären ihr Ergebnis in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen [SSE98] damit, dass die Anregung in ihrem Experiment weit entfernt vom Frank-Condon-Bereich lag und in diesem Fall der (OD + H)-Kanal deutlich favorisiert wird. Dies zeigen auch die Arbeiten von Van der Wal et al. [VSC90, VSC91] bei Anregung der dritten OH Oberschiwingung und einer Dissoziation mit Wellenlängen zwischen 218.5 nm und 266 nm. Das höchste Verzweigungsverhältnis OD/OH = 23 wurde von Brouard et al. [BL97] bei Anregung der fünften OH-Oberschiwingung bei einer Dissoziationswellenlänge von 288 nm beobachtet.

Tabelle 2.3 fasst aus der Literatur bekannte Experimente zur vibrationsgesteuerten Dissoziation von HDO zusammen.



Anregung D-O-H	Dissoziations- wellenlänge	Verzweigungsverhältnis OH / OD	Quelle
(0 0 0)	157.5 nm	1 / 4±1	[SSB89]
(0 0 0)	193 nm	1 / 12±8	[PVN98]
(0 0 1)	193 nm	1 / 2.5±0.5	[BCD90]
(1 0 0)	193 nm	1 / 1	[BCD91]
(3 0 0)	193 nm	2.6±0.5 / 1	[CBR95]
(0 0 4)	218.5 nm	1 / 1±0.2	[VSC90]
(0 0 4)	239.5 nm, 266 nm	1 / >15	[VSC91]
(0 0 4)	288 nm	1 / 12	[BL97]
(0 0 5)	288 nm	1 / 23	[BL97]

Tab. 2.3: An HDO durchgeführte Experimente zur selektiven Dissoziation (nach vibronischer Anregung)

### 2.2.3 Experimentelle Arbeiten zur Infrarot-anregung mit kurzen Laserpulsen

Zur vibrationellen Anregung mit ultrakurzen Laserimpulsen im Infraroten sind bislang nur wenige experimentelle Arbeiten an kleinen Molekülen in der Gasphase erschienen. Diese beleuchten hauptsächlich die Rolle der intramolekularen Vibrations-Relaxation (IVR).

Bingemann et al. [BGK97] untersuchten die IVR-Dynamik von  $\text{HNO}_3$  im Grundzustand mit Hilfe der vibrationsgesteuerten Dissoziation. Dazu regten sie der ersten Oberton der OH-Streckschwingung mit Laserpulsen bei 1.44  $\mu\text{m}$  von 100 fs Dauer und einer Energie von 90  $\mu\text{J}$  an und dissoziierten das Molekül bei 266 nm über seinen repulsiven ersten angeregten Zustand, welcher elektronisch angeregtes  $\text{NO}_2$  liefert. Die Vibrationsenergie sollte danach zwischen der ursprünglich angeregten Mode und anderen dunklen Zuständen mit höherer Dissoziationsausbeute oszillieren. Die Autoren konnten zwar ein Ansteigen der  $\text{NO}_2$  - Fluoreszenz detektieren, jedoch keine Quanten-Oszillationen. Sie führen dies darauf zurück, dass durch die grosse Bandbreite der Anregung alle thermisch verfügbaren Rotationszustände besetzt werden. Aufgrund der energetischen Unterschiede zwischen den rovibronischen Eigenzuständen lägen unterschiedliche Oszillationsfrequenzen vor, welche destruktiv interferieren.

---

Windhorn et al. [WWY02] beobachteten die resonante Multiphotonen-Dissoziation von gasförmigen Metall-Karbohlen durch Anregung des siebten Obertons der lokalen CO-Streckschwingung mit breitbandigen Laserpulsen bei  $5\ \mu\text{m}$  ( $\Delta t \approx 150\ \text{fs}$ ,  $E \approx 10\ \mu\text{J}$ ). Dabei erreichten sie Intensitäten bis zu  $5 \cdot 10^{11}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Durch Absorptionsmessungen mit dem unfokussierten Laserstrahl, was eine konstante Energiedichte über die Länge der Absorptionzelle gewährleistete, konnten sie aus der Anzahl der absorbierten Photonen den Multiphotonen-Absorptionswirkungsquerschnitt ermitteln. Der in dieser Arbeit abgeschätzte Absorptionsquerschnitt lag um den Faktor 10 unter dem mit Nanosekunden-Impulsen bestimmten. Da sich gleichzeitig die Bandbreiten des Anregungslasers und der Multiphotonen-Absorptionsbande der Moleküle um den selben Faktor unterschieden, sehen die Autoren ein Indiz für einen direkten Zusammenhang dieser Größen gegeben.